

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開

昭56—96913

⑤ Int. Cl.³
D 01 F 6/62

識別記号

庁内整理番号
6768—4L

④ 公開 昭和56年(1981)8月5日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

④ ポリエステル繊維の紡糸方法

松山市立花5丁目4—37

② 特 願 昭54—169467

⑦ 発 明 者 飯室弘之

② 出 願 昭54(1979)12月27日

松山市南吉田町2750—1

⑦ 発 明 者 久野正

⑦ 出 願 人 帝人株式会社

松山市南吉田町2750—1

大阪市東区南本町1丁目11番地

⑦ 発 明 者 三木哲郎

⑦ 代 理 人 弁理士 前田純博

明 細 書

1. 発明の名称

ポリエステル繊維の紡糸方法

2. 特許請求の範囲

ポリエステルを4000m/分以上の引取速度で
熔融紡糸するに当り、ポリエステルとしてエチ
レンテレフタレートを主たる構成単位とし且つ
差動定在型熱量計で測定した冷却結晶化ピーク
において生成する球晶の径が10 μ m未満になる
ポリエステルを使用することを特徴とするポリ
エステル繊維の紡糸方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリエステル繊維の紡糸方法、更に
詳しくはポリエステルの4000m/分以上の超高
速度で熔融紡糸する方法に関する。

ポリエチレンテレフタレートで代表されるポ
リエステルは、多くの優れた特性を有している
ため、様々な用途、特に繊維に広く利用されて
いる。

ポリエステル繊維は、通常熔融紡糸、延伸、
熱セットすることにより使用に供されている。
近年、製糸技術の進歩により、熔融紡糸時の引
取速度は、従来の1000~1500m/分から2000m/分
以上、更には2500~4000m/分に迄大巾に上昇
させることが可能になった。特に、引取速度を
2500~4000m/分にして得た中間配向未延伸糸
は、通常、そのまま延伸仮撚機加工に供され
ており、近年この用途はめざましく進展しつ
つあり、製糸技術の主流をなしつつある。

一方、引取速度を更に4000m/分以上にする
超高速紡糸も試みられている。しかしながら、
かかる超高速紡糸では、紡糸時の糸切れが多発
するようになり、その上製品糸の強度が低下す
る欠点もある。この欠点を解消するため、紡糸
条件例えば紡糸温度、冷却風量、冷却風速度等
の適正化、更には紡糸筒や紡糸口金ノズル等の
構造の改良を試みたが、これらの方策では限度
があり、大巾な改善は期待できない。

本発明者は、上記欠点の原因について検討し、

ポリエステルはポリエチレンやポリアミド等と比して結晶化し難い性質を有しているが、熔融紡糸時の引取速度が3000m/分以上になると、分子配向を生じ、これに併なつて結晶化が生じること、この傾向は特に4000m/分以上になると著しくなり、紡出糸の配向が十分に進行していないにも拘らず結晶化が大きく進行し、このため上配欠点が生じることを究明した。この事実より、超高速紡糸時において高配向で且つ低結晶化になるポリエステルについて、その結晶化挙動の面より更に検討した結果、ポリエステルの重合触媒として使用されているアンチモン化合物がポリエステルの核剤として作用すること、更に驚くべきことに、このアンチモン化合物は充分ではないが、超高速紡糸における分子配向時の結晶化を抑制する作用があることを知った。更に、この結晶化抑制作用及び生成ポリエステルの結晶化挙動について検討を重ねた結果、差動走査型熱量計で測定した冷却結晶化ピークにおいて生成する球晶の径が小さくなるに

- 3 -

の測定は、具体的には、重量が約50mgの粒状ポリマーを熱量計のアルミ製カプセルに入れ、昇温速度20℃/分で昇温し、ガラス転移ピーク、結晶化ピーク、融点ピークを経た後温度305℃で昇温をストップし、この温度で5分間保持した後熱量計のスイッチをオフにして窒素気流下(0.6ℓ/分)9℃/分の降温速度で冷却し、降温時に発現する冷却結晶化ピークの頂点に達したときに、サンプルを素早く取出して水中で急冷した後、マイクロームにて約10μmの薄片状にし、これを偏光顕微鏡で倍率500倍で球晶の径を測定する。以下、この冷却結晶化ピークにおいて生成する球晶の径を単に球晶径と略称する。

本発明で言うポリエステルとは、テレフタル酸成分とエチレングリコール成分とからなるポリエチレンテレフタレートを主たる対象とするが、テレフタル酸成分の一部(通常20モル%以下)を他の二官能性カルボン酸成分で置換えたポリエステルであつても、またエチレングリ

- 5 -

酸で超高速紡糸における分子配向時の結晶化が抑制されること、及び予め三酸化アンチモンとテレフタル酸とを反応させて得られるアンチモン化合物を重合触媒として使用して得たポリエステルは、従来のポリエステルと比較して上配球晶が極めて小さく、このポリエステルを使用すれば、糸切れを生じることなく超高速紡糸でき且つ製品糸の強度低下も極めて少ないことを知った。本発明は、この知見に基づいて更に検討を重ねた結果完成したものである。

即ち、本発明はポリエステルの4000m/分以上の引取速度で熔融紡糸するに当り、ポリエステルとしてエチレンテレフタレートの主たる構成単位とし且つ差動走査型熱量計で測定した冷却結晶化ピークにおいて生成する球晶の径が10μm未満になるポリエステルを使用することを特徴とするポリエステルの紡糸方法である。

ここで言う差動走査型熱量計(DSC)で測定した冷却結晶化ピークにおいて生成する球晶の径

- 4 -

コール成分の一部(通常20モル%以下)を他のジオール成分で置換えたポリエステルであつてもよい。更に、各種添加剤、例えば易染剤、難燃剤、制電剤、親水剤、着色剤等を必要に応じて共重合又は混合したポリエステルであつてもよい。

かかるポリエステルの製造するには任意の方法が採用される。例えばポリエチレンテレフタレートの場合について説明すると、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとをエステル交換反応させるか、テレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化反応させるか又はテレフタル酸とエチレンオキシドとを反応させるかしてテレフタル酸のグリコールエステル及び/又はその低重合体を形成させる第1段階の反応生成物を所定の重合度になるまで減圧下加熱して重合させる第2段階の反応とによつて製造する方法が一般に採用されている。

本発明で使用するポリエステルは上配ポリエステルであつて、且つ球晶径が10μm未満にな

- 6 -

るものである。この球晶径が $10\mu m$ 以上のポリエステルを使用したのでは、 $4000m$ /分以上の引取速度で熔融紡糸した際に、分子配向に伴って急速に結晶化し、本発明の目的とする強度低下の少ないポリエステル繊維を糸切れすることなく紡糸することはできない。なお、この球晶径の下限については、特に制限する必要はないが、通常 $1\mu m$ 以上のものが使用される。

かかるポリエステルは、汎用されているポリエステルとは、その結晶化挙動が異なり、明確に区別される。その製造法としては種々の方法が考えられるが、好ましい方法として、酸化アンチモンと芳香族カルボン酸との均一溶液を重縮合触媒として使用する方法を挙げることができる。ここで使用する酸化アンチモンが好ましく、芳香族カルボン酸としては例えばテレフタル酸、イソフタル酸、安息香酸、パラトルイル酸、サリチル酸等が挙げられ、これらのアルキルエステルも同様に使用できる。酸化アンチモンと芳香族カルボン酸との均一溶液は、酸化ア

- 7 -

ンチモンとこの酸化アンチモンに対し $1\sim 100$ 倍モルの芳香族カルボン酸とを溶液中で攪拌下加熱することによって調整される。この際使用する溶液は、ポリエステルの反応系に影響を及ぼさないものであればよいが、特にエチレングリコールが好ましい。また、芳香族カルボン酸のアンチモン塩を重縮合触媒として使用する方法も好ましい方法である。

更に、本発明で使用するポリエステルは、酸化アンチモンを重縮合触媒として第1段階の反応終了時以降に添加する際に、上記芳香族カルボン酸を使用する酸化アンチモンに対し $1\sim 100$ 倍モル添加することによっても製造でき、また結晶核剤、例えば脂肪族飽和モノカルボン酸のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の如き結晶核剤を多量（通常ポリエステルに対し 0.05 重量%以上）使用することによっても製造することができる。

このようにして得られる球晶径が $10\mu m$ 以下のポリエステルの引取速度 $4000m$ /分以上で紡

- 8 -

糸の製造法も知られている。しかしながら、かかるゲルマニウム化合物を常法に従って使用したのでは、例えば第1段階の反応終了後 $0.02\sim 0.10$ モル%（対テレフタル酸成分）のゲルマニウム化合物と燐化合物を添加し、重縮合反応させたのでは得られるポリエステルは球晶径が $10\sim 30\mu m$ になり、これも本発明の目的を達成し得ない。

次に実施例をあげて本発明を更に詳述する。実施例中の部は重量部であり、 $[\eta]$ はオルソクロルフエノール溶液中 $30^\circ C$ で測定した値より求めた極限粘度である。重合体の色調を我わす L 値及び b 値はハンター型色差計を用いて測定した値であり、 L 値が大きい程白度が向上していることを示し、 b 値が大きい程黄色味の強いことを示している。また、紡糸中の糸切れは、 100 本（ 2.5 kg撚）撚上げ際の糸切れ発生本数で示した。

実施例 1

また、重縮合触媒として二酸化ゲルマニウムの如きゲルマニウム化合物を使用するポリエ

- 9 -

- 10 -

テレフタル酸ジメチル 970 部、エチレングリコール 640 部及びエステル交換触媒として酢酸マンガ 0.31 部 (25 mmol% 対テレフタル酸ジメチル) を攪拌機、精溜塔及びメタノール留出コンデンサーを設けた反応器に仕込み、140℃から230℃に加熱し、反応の結果生成するメタノールを系外に留出させながらエステル交換反応させた。反応開始後3時間で内温は230℃に達し、320部のメタノールが留出した。ここで安定剤としてトリメチルフォスフェート 0.18 部 (25 mmol% 対テレフタル酸ジメチル) を加え、10分間反応させた後重合触媒としてアンチモンテレフタレート 1.10 部 (アンチモンとして 60 mmol% 対テレフタル酸ジメチル) を加え、更に脱消剤として二酸化チタン 2.91 部を加え、20分間反応させてエステル交換反応を終了した。次いで、得られた反応生成物を攪拌機及びグリコールコンデンサーを設けた重合反応器に移し、230℃から285℃に徐々に昇温すると共に常圧から 1 mmHg の高真

- 11 -

剛として二酸化チタン 2.91 部を添加した。得られた反応生成物を実施例 1 と同様にして重合反応させて (η) 0.64、軟化点 262.4℃、色相 L 値 71.5、b 値 7.7、平均球晶径 25 μ のポリエチレンテレフタレートを得た。

このポリマーを実施例 1 と同様に溶融紡糸した。得られたフィラメントは Δn 0.085、伸度 70%、強度 3.2 g/デニールと強度は低く、しかも紡糸中の糸切れは 20 本と極めて不良であつた。

実施例 2

重合触媒としてアンチモンテレフタレートの代りに三酸化アンチモンをエチレングリコール中 150℃で2時間、 N_2 気流、攪拌下でテレフタル酸と加熱して得た均一溶液 (三酸化アンチモン/テレフタル酸モル比 = $\frac{2}{3}$) をアンチモンとして 60 mmol% (対テレフタル酸ジメチル) になるように添加する以外は実施例 1 と同様にしてポリマーを作成し、溶融紡糸を行なつた。

- 13 -

特開昭 56-96913(4)

空に圧力を下げながら重合反応させた。全重合反応時間 3 時間 30 分で (η) 0.64、軟化点 262.5℃、色相 L 値 72.0、b 値 7.5、平均球晶径 3 μ のポリエチレンテレフタレートを得た。

このポリマーを紡糸温度 290℃、吐出量 40 g/分、冷却風線速度 5 m/分 (26℃、相対湿度 70%)、捲取り速度 5000 m/分の超高速で 75 デニール/24 フィラメントを捲取つた。このフィラメントは Δn (複折折) 0.10、伸度 60%、強度 4.0 g/デニールと強度は充分であり、また紡糸中の糸切れは 0 本であつた。

比較例 1

実施例 1 と同様の方法でエステル交換反応させ、内温が 230℃に達し、320部のメタノールが留出したところで安定剤としてトリメチルフォスフェート 0.18 部を加え、較いて重合触媒として三酸化アンチモン 0.44 部 (30 mmol% 対テレフタル酸ジメチル) を添加し、更に脱消

- 12 -

ポリマー品質は (η) 0.64、軟化点 262.6℃、色相 L 値 72.0、b 値 7.4、平均球晶径 8 μ であつた。

得られたフィラメントは Δn 0.095、伸度 62% で強度 3.9 g/デニールであり、紡糸中の糸切れは 2 本と良好であつた。

実施例 3

重合触媒としてアンチモンテレフタレートの代りに三酸化アンチモンをエチレングリコール中 150℃で2時間、 N_2 気流、攪拌下でパラトルイル酸と加熱して得た均一溶液 (三酸化アンチモン/パラトルイル酸モル比 = $\frac{1}{3}$) をアンチモンとして 60 mmol% (対テレフタル酸ジメチル) になるように添加する以外は実施例 1 と同様にしてポリマーを作成し、溶融紡糸を行なつた。

ポリマー品質は (η) 0.64、軟化点 262.5℃、色相 L 値 72.2、b 値 7.5、平均球晶径 9 μ であつた。

- 14 -

得られたフィラメントは Δn 0.093、伸度
63%、強度 3.8 瓩/デニールであり、紡糸中
の糸切れは 2 本と良好であった。

実施例 4

比較例 1 で三酸化アンチモン添加直後に結晶
核剤としてモンタン酸ナトリウム 0.97 部(0.1
重量%対テレフタル酸ジメチル)を添加する以
外は実施例 1 と同様にしてポリマーを作成し、
熔融紡糸を行なった。

ポリマー品質は (η) 0.63、軟化点 262.7℃、
色相 L 値 69.8、b 値 8.2、平均球晶径 1 μ で
あった。

得られたフィラメントは Δn 0.092、伸度
65%で強度 3.7 瓩/デニールであり、紡糸中
の糸切れは 4 本と比較的的良好であった。

実施例 5

テレフタル酸 860 部、エチレングリコール
390 部を耐圧性オートクレーブに仕込み、

特開昭56- 96913(5)

3Kg/cm² の加圧下 220℃ から 260℃ に加熱
し、3 時間を要して水を留めしつつエステル化
反応させた。これ以後トリメチルフォスフエー
トを添加しない以外は実施例 1 と同様にしてポ
リマーを作成し、熔融紡糸を行なった。

ポリマー品質は (η) 0.640、軟化点 261.7℃、
色相 L 値 73.0、b 値 6.0、平均球晶径 2 μ で
あった。

得られたフィラメントは Δn 0.115、伸度
59%、強度 4.2 瓩/デニールであり、紡糸中
の糸切れは 0 本であった。

特許出願人 株式会社

代理人 井原七 朗 田 純 博